Zur Charakteristik des β-Benzylhydroxylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Friedrich Schönermark
aus Braunschweig.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1895.

ERLANGEN.
K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).
1895.

Zur Charakteristik des β-Benzylhydroxylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Friedrich Schönermark
aus Braunschweig.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1895.

ERLANGEN.
K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).
1895.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Facultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. E. Beckmann.

Promotionsprüfung: 10. Juli 1895.

Meinen teueren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet!

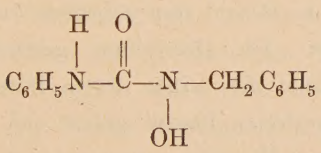
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0113

In einer Arbeit von E. Beckmann und Fellrath[1]) über: „Einwirkung von Phenylisocyanat auf Stickstoffbenzylbenzaldoxime", wird zum Schluss noch eines Carbanilidokörpers Erwähnung gethan, der erhalten wurde, wenn Phenylisocyanat auf β-Benzylhydroxylamin direkt einwirkte. Der Körper schmolz bei 162°, die Analyse stimmte auf die Formel: $C_7H_7C_6H_5(NH)_2CO_2$.

Durch nachfolgende Arbeit ist dieser Körper nun einer weiteren Untersuchung unterzogen und dessen Konstitution aufgeklärt. Es war um so interessanter näheren Aufschluss über diesen Körper zu bringen, als er, wie Herr Professor Beckmann durch neuere Untersuchungen konstatieren konnte, als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf verschiedene N-Benzylaldoxime entsteht, und bei derartigen Arbeiten schon verschiedentlich erwähnt, aber noch nicht näher untersucht ist.

Darstellung der Phenylisocyanatverbindung des β-Benzylhydroxylamins.



Das β-Benzylhydroxylamin wurde nach Behrend[2]) dargestellt und als salzsaures Salz vorrätig gehalten, da die

[1]) Annalen **273**, 28.

[2]) Annalen **257**, 212, 224.

freie Base nur kurze Zeit beständig ist. Nach vielen Versuchen, aus diesem salzsauren Salz die freie Base zu gewinnen, wurde als zweckmässigste Methode die folgende gefunden: Man mischt eine kleine Menge des salzsauren Salzes gut mit etwas mehr als der berechneten Menge Calciumcarbonat, das Gemisch schüttelt man im Scheidetrichter mit etwa 5 Gramm Wasser und 10 Gramm Äther so lange, bis eine Entwicklung von Kohlensäure nicht mehr stattfindet. Nach mehrmaligem Auswaschen der ätherischen Lösung mit Wasser, trocknet man diese mit entwässertem Natriumsulfat und dunstet sie im Exsiccator unter der Saugpumpe ein. Es hat sich ergeben, dass auf diese Weise die Ausbeute an reiner Base eine bei weitem grössere wird, als durch Abscheidung mittelst Natriumbicarbonat oder anderer Carbonate. Zu bemerken ist noch, dass die Ausbeute auch dann eine verhältnismässig bessere wird, wenn nur kleine Quantitäten, etwa 1 Gramm, des salzsauren Salzes zur Zeit verarbeitet werden.

Es war zur Darstellung des Carbanilidoproduktes notwendig, die Base aus der ätherischen Lösung zunächst rein und trocken darzustellen, damit genau molekulare Mengen Phenylisocyanat und Base auf einander wirken konnten, und damit die Reaktion in Benzollösung ausgeführt werden konnte, weil der entstehende Carbanilidokörper, wie sich nachher zeigte, in Benzol fast unlöslich, in Äther dagegen leicht löslich ist. Die Darstellung geschah auf folgende Weise: Ein Gramm der reinen festen Base wurde in etwa 10 Gramm wasserfreien Benzol gelöst und die Lösung mit molekularer Menge Phenylisocyanat versetzt. Es schied sich sofort bei einigem Schütteln ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und auf Thon getrocknet bei 153° schmolz. Aus Aceton umkrystallisiert bleibt der Sm.-P. derselbe; der Körper bildet dann schöne zu Büscheln ver-

einigte Nadeln. Erst aus heissem Methylalkohol umkrystallisiert geht sein Sm.-P. auf 162°, er scheidet sich dabei als schöne weisse, flockige Masse aus und schmilzt dann unter Zersetzung. Die Ausbeute ist auf diese Weise eine fast quantitative.

Im Reagenzglase für sich erhitzt, entwickelt der Carbanilidokörper starken Geruch nach Ammoniak und Phenylisocyanat. Wird er in wasserfreier ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt, so tritt eine Veränderung nicht ein, wohl aber wenn er mit wässriger konzentrierter Salzsäure eine Stunde lang im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt wurde. Es liess dann die Salzsäure, auf dem Dampfbade eingedunstet, eine grüne, schmierige Masse zurück, die durch Behandeln mit Alkohol, Natriumbikarbonat und Benzaldehyd einen Körper ergab, der mit Äther gereinigt als Isobenzylbenzaldoxim erkannt wurde, da er bei 75° schmolz und gemischt mit Isobenzylbenzaldoxim denselben Sm.-P. zeigte. Durch diese Behandlung war also aus dem Carbanilidokörper salzsaures β-Benzylhydroxylamin zurückgebildet, das auf die beschriebene Weise zur Identifizierung in Benzylbenzaldoxim übergeführt wurde.

In 10prozent. Kalilauge ist die Carbanilidoverbindung leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt. Auch durch direktes Behandeln mit Natriumalkoholat in der Kälte sowohl, als auch durch Erhitzen im geschlossenen Rohre, wird die Verbindung nicht verändert, denn auch dann scheidet Kohlensäure aus der mit Wasser verdünnten Lösung den Körper unverändert aus.

Wurde der Carbanilidokörper in methylalkoholischer Lösung mit molekularer Menge Methyljodid im geschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt, so fand eine Einwirkung nicht statt; wohl aber, wenn er auf gleiche Weise, nur noch mit

einem Zusatz von Natriummethylat behandelt wurde. Es entstand dann nach einige Stunden langem Erhitzen ein neuer Körper, der sich auch in der Kälte, wie sich später herausstellte, durch Einwirkung obiger Reagentien bildete.

Darstellungsmethoden und nähere Beschreibung dieses Methylderivates, wie mehrerer anderer Derivate, folgen weiter unten.

Wie später bewiesen werden wird, ist die Konstitutionsformel für die Carbanilidoverbindung die oben angeführte, das berechnete Molekulargewicht also gleich 242. Die Molekulargewichtsbestimmung wurde ausgeführt in Phenol:

	Substanz:	Phenol:	Temp.-Erniedrigung:	Molek.-Gew.:
I.	0,1429	17,2	0,234	262,7
II.	0,2649	17,2	0,454	251,0.

Stickstoffbestimmung:

Substanz: 0,187 ergab 19,6 cbcm. N = 11,9 % N.

Barom. 741.

Thermom. 16°.

Berechnet: 11,57 % N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

Substanz: 0,21

gefunden: CO_2 = 0,531 = 69 % C.

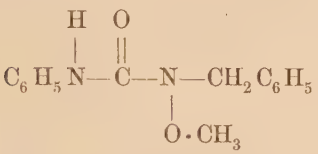
berechnet: 69,4 % C.

gefunden: H_2O = 0,110 = 5,8 % H.

berechnet: 5,78 % H.

Darstellung verschiedener Derivate der Phenylisocyanatverbindung des β-Benzylhydroxylamins.

1. Methylverbindung:



Wie oben gesagt, entsteht aus dem Carbanilidokörper durch einige Stunden langes Erhitzen im geschlossenen Rohre mit Natriummethylat und molekularer Menge Methyljodid eine Methylverbindung. Das dem Rohre entnommene Gemisch wurde zur Gewinnung des entstandenen Körpers auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nach mehrmaligem Waschen des Äthers mit Wasser und Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat hinterliess derselbe beim Eindunsten ein gelbliches Öl, aus dem durch Behandeln mit Äther und Petroläther ein weisser, krystallinischer Körper erhalten wurde, der aus Methylalkohol umkrystallisiert bei 87° schmolz.

Wie auch schon erwähnt, zeigte ein späterer Versuch, dass dieser Körper ganz glatt und in bei weitem ausgiebigerer, fast quantitativer Menge entsteht, wenn man ein Gemisch des Carbanilidokörpers mit Natriummethylat und molekularer Menge Methyljodid in methylalkoholischer Lösung etwa 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt. Nach

dieser Zeit giebt ein solches Gemisch, bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet, einen Rückstand, aus dem sehr leicht ein Körper isoliert werden kann, weil dabei nicht wie vorher eine ölige Masse, sondern direkt ein schöner, fester, krystallinischer Körper entsteht.

Die so erhaltene Methylverbindung ist unlöslich in Kalilauge: wird sie mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt, so entsteht daraus eine schmierige Masse, aus der ein fester Körper nicht gewonnen werden kann.

Im Folgenden sollen einige Versuche geschildert werden, die mit dieser Methylverbindung angestellt waren, um die Konstitution derselben und damit auch die des Carbanilidokörpers zu beweisen. Wie auseinandergesetzt werden wird, blieben aber diese Versuche leider erfolglos, oder konnten von mir nicht ganz erledigt werden.

Einerseits waren es Spaltungsversuche, die mit Jodwasserstoffsäure vorgenommen wurden, anderseits solche, den Körper synthetisch darzustellen, um zu beweisen, wo die Methylgruppe eingetreten, mithin also auch, wo die Phenylisocyanatgruppe gebunden war.

Wenn diese Versuche nun nicht zu den gewünschten Resultaten führten, so gelang es mir doch später, aus der Benzylverbindung des Carbanilidokörpers die Konstitution der Derivate, also auch des Carbanilidokörpers selbst, mit Bestimmtheit nachzuweisen,

Nach der aufgestellten Formel ist das Molekulargewicht der Methylverbindung = 256.

Ausgeführt ist die Molekulargewichtsbestimmung in gefrierendem Benzol:

	Substanz:	Benzol:	Temp.-Erniedrigung:	Molek.-Gew.:
I.	0,1275	15,2	0,161	260
II.	0,1668	15,2	0,210	251.

Stickstoffbestimmung:

Substanz: 0,185 gab: 18 cbcm. = 10,95 % N.

Barom.: 734. Temp.: 16°.

Berechnet war: 10,93 % N.

Der Spaltungsversuch, der mit der Methylverbindung angestellt war, wurde in der Weise ausgeführt, dass ein Gemisch von zwei Gramm der Verbindung mit etwa 10 cbcm. Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre zwei Stunden lang auf 120° erhitzt wurde, nachdem ein vorher angestellter Versuch, das Gemisch durch Erhitzen im Wasserbade zu zerlegen, gezeigt hatte, dass der Körper dadurch nicht angegriffen war. Nach dem Erkalten hatten sich eine Menge schöner, glänzender, weisser Krystalle abgeschieden, die nach dem Trocknen auf Thon in Kalilauge gelöst und in dieser Lösung mit Phenylsulfonchlorid längere Zeit geschüttelt wurden. Ein Niederschlag entstand dabei nicht, also ein Beweis dafür, dass die Krystalle aus sekundärer Base nicht bestanden. Nach dem Ansäuren dieser alkalischen Lösung mit Salzsäure fiel ein weisser Körper aus, der durch seinen Schmelzpunkt, durch Zusammenschmelzen mit Anilinphenylsulfon und auch durch seine Krystallform als letzteres erkannt wurde. Es waren die aus Jodwasserstofflösung ausgeschiedenen Krystalle ausschliesslich jodwasserstoffsaures Anilin.

Die Mutterlauge wurde nun ebenfalls alkalisch gemacht und mit Phenylsulfonchlorid längere Zeit geschüttelt. Es schieden sich dabei geringe Mengen einer sekundären Base aus. Die davon abfiltrierte Flüssigkeit ergab auf Säurezusatz auch nur geringe Mengen einer primären Base. Leider waren die Mengen der sekundären Base auch nach wiederholt angestellten Versuchen so geringe, dass nicht konstatiert werden konnte, woraus diese bestand. Wurde sie aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, so schieden sich kleine Häuf-

chen feiner Krystalle ab, von denen sich jedoch, durch Zusammenschmelzen mit Methylbenzylaminsulfon und mit Methylanilinsulfon, nur feststellen liess, dass sie diese vermuteten Körper nicht waren.

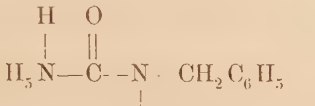
Auch ein Spaltungsversuch mit der weiter unten beschriebenen Benzylverbindung verlief gleich resultatlos, da sich auch hierbei nur Anilin und keine sekundäre Base ausschied und auch der erwartete Geruch nach Benzyljodid nicht wahrzunehmen war.

Da diese Spaltungsversuche zu keinem Resultat geführt hatten, so ging ich dazu über, die Methylverbindung synthetisch darzustellen. Wie gesagt, konnten auch diese Versuche von mir leider nicht zu Ende geführt werden, da es mir zu schwer gelang, die Ausgangsbase, das α-Methylhydroxylamin darzustellen. Nach Petrazcek[1]) soll letzteres entstehen, wenn man methyliertes Benzaldoxim mit mässig konzentrierter Salzsäure mehrere Tage stehen lässt. Nach längerer Zeit hatte ich aber eine Einwirkung auf diese Weise nicht bemerken können, weshalb ich das Methylbenzaldoxim in wasserhaltigem Äther mit Salzsäuregas behandelte. Hierdurch war aber jedenfalls die Verbindung ganz zerlegt und die Methylgruppe abgespalten, denn es schied sich dabei das Chlorhydrat vom Benzaldoxim ab. Durch ein Gemisch rauchender wässriger Salzsäure mit absolutem, mit Salzsäure gesättigtem Alkohol, wurde Methylbenzaldoxim, wenn auch nur sehr langsam, zerlegt unter Bildung von salzsaurem Methylhydroxylamin, welches als solches an dem Sm.-P., den Petrazcek mit 148° angiebt, erkannt wurde. Es entstanden hierbei aber sehr geringe Mengen dieses Salzes, aus dem dann wieder nur sehr wenig freie Base gewonnen werden konnte, so dass ich den Versuch aufgab, aus der

[1]) Bericht XXVI, 1, 827.

Methylverbindung Aufschluss über die Konstitution zu bringen, da diese ja aus der Benzylverbindung, wie schon gesagt, mit völliger Sicherheit hervorgeht.

2. Äthylverbindung.



Wie durch Behandlung des Carbanilidokörpers mit Methyljodid und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung oben beschriebene Methylverbindung entsteht, so erhält man durch Anwendung von Äthyljodid unter sonst gleichen Bedingungen die jener analog zusammengesetzte Äthylverbindung.

Man dunstet zur Gewinnung dieses Körpers das beschriebene Gemisch auf dem Dampfbade ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, schüttelt die Lösung mit Äther aus und lässt den gut mit Wasser gewaschenen und mit geglühtem Natriumsulfat entwässerten Äther verdunsten. Es hinterbleibt dann ein krystallinischer Rückstand, der bei 70° schmilzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther bildet der Körper starke, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Sm.-P. 70°. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig geht der Sm.-P. auf 74°, die Form der daraus hervorgehenden Krystalle ist dieselbe.

Molekulargewichtsbestimmung und Stickstoffbestimmung des Körpers ergaben folgende Resultate:

Molekurlargewichtsbestimmung in Eisessig:

	Eisessig:	Substanz:	Temp.-Erniedrg.:	Molek.-Gew.:
I.	15,0	0,12	0,11	283,6
II.	15,0	0,209	0,197	275,8.

Molekulargewicht berechnet: 270.

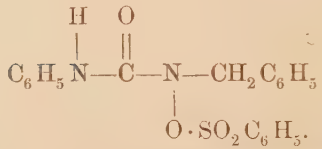
Stickstoffbestimmung:

Substanz 0,267 gab 25,6 cbcm. N = 10,71 % N.

Barom. = 734. Temp. = 16°.

Berechnet = 10,37 % N.

3. Phenylsulfonverbindung.



Um dieses Derivat des Carbanilidokörpers darzustellen, schüttelt man eine Lösung des letzeren in Kalilauge eine Zeit mit Phenylsulfonchlorid. Es scheidet sich sehr bald eine körnige, gelbliche Masse aus, die abfiltriert und abgewaschen, auf Thon getrocknet bei 108° und aus Methylalkohol umkrystallisiert bei 120° unter Zersetzung schmilzt. Auch dieser Körper bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, schöne glänzende Nadeln, deren Sm.-P. aber derselbe bleibt. Schwefel wurde darin durch die Nitroprussidnatriumreaktion nachgewiesen.

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig:

	Eisessig:	Substanz:	Temp.-Erniedr.:	Molek.-Gew.:
I.	15,0	0,124	0,082	393
II.	15,0	0,2535	0,172	383.

Molekulargewicht berechnet: 382.

Stickstoffbestimmung:

Substanz: 0,238 gab 16,2 cbcm = 7,57 % N.

Barom.: = 736. Temp.: = 19°.

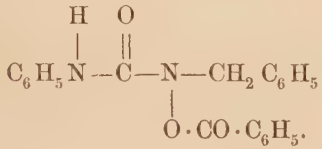
Berechnet = 7,33 % N.

Zur Darstellung der Phenylsulfonverbindung des β-Benzylhydroxylamins wurde sein salzsaures Salz in überschüssiger Kalilauge eingetragen und mit Phenylsulfonchlorid einige Zeit geschüttelt. Die Mischung färbte sich braun, und es trat dabei Geruch nach Benzaldehyd auf. Mit Äther wurde derselben eine schmierige braune Masse entzogen, die, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen, wieder eine schmierige Masse ergab, aus welcher kein fester Körper zu gewinnen war.

4. Benzoylderivate.

Durch verschiedene Darstellungsmethoden wurden aus dem Carbanilidokörper mit Benzoylchlorid zwei isomere Verbindungen erhalten:

a) Die α-Verbindung:



Diese Verbindung entstand, wenn man auf den Carbanilidokörper in alkalischer Lösung molekulare Mengen Benzoylchlorid einwirken liess. Sowohl in einer Kältemischung, als auch bei gewöhnlicher Temperatur fiel so bald ein fester, weisser Niederschlag aus, der nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 120 ° schmolz.

Natriumalkoholat spaltet aus diesem Körper die Benzoylgruppe wieder ab, denn Kohlensäure fällt aus der wässrigen Lösung des, mit Natriumalkoholat übergossenen Körpers den ursprünglichen Carbanilidokörper wieder aus, wie durch den Schmelzpunkt und durch Zusammenschmelzen mit letzterem konstatiert werden konnte. Die Benzoylgruppe ist also

normaler Weise an die Hydroxylgruppe getreten, und die Phenylisocyanatgruppe an den Stickstoff gebunden geblieben.

Salzsäuregas in die ätherische wasserfreie Lösung der Verbindung eingeleitet, ruft keine Veränderung hervor: die Lösung hinterlässt eingedunstet den unveränderten Körper.

Eine weitere Phenylisocyanatgruppe einzulagern gelang weder in Benzollösung noch durch direktes Erhitzen.

Molekulargewichtsbestimmung und Stickstoffbestimmung stimmten auf vorgenannte Formel.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Eisessig ausgeführt:

	Eisessig:	Substanz:	Temp.-Erniedrg.:	Molek.-Gew.:
I.	15,7	0,115	0,083	344
II.	15,7	0,2465	0,192	314
III.	15,7	0,357	0,263	337,
			berechnet:	346.

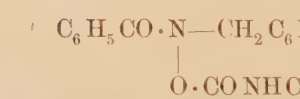
Stickstoffbestimmung:

Substanz: 0,282 gab 20,8 cbcm = 8,14 % N.

Barom.: 730. Temp.: 19°.

Berechnet: 8,09 % N.

b) β-Verbindung:



Wurde der Carbanilidokörper im Benzol suspendiert mit der molekularen Menge Benzoylchlorid ein bis zwei Stunden im Dampfbade am Rückflusskühler erhitzt, so trat bald vollständige Lösung ein. Nach dem Eindunsten derselben blieb ein hellbraunes Öl zurück, das sofort durch Behandeln mit Äther und Petroläther einen schön weissen Körper ergab, dessen Sm.-P. nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 140° lag.

Es muss hier eine Umlagerung durch die gebildete Salzsäure hervorgerufen sein, so dass die Phenylisocyanatgruppe nicht mehr an den Stickstoff, sondern mit der Hydroxylgruppe verbunden ist und dem Körper die oben genannte Formel zukommt.

Eine weitere Bestätigung fand die Annahme dieser Umlagerung in folgender synthetischer Darstellung derselben Verbindung:

E. Beckmann[1]) hat ein Dibenzoyl-β-Benzylhydroxylamin dargestellt und aus diesem durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Fällen der wässrigen Lösung mit Kohlensäure β-Benzoyl-β-Benzylhydroxylamin:

$$C_6H_5CO—N(OH)—CH_2C_6H_5$$

welches in Alkohol gelöst mit Eisenchlorid die charakteristische blutrote Färbung giebt und bei 106° schmilzt.

Wird dieses letztere in Benzollösung mit molekularer Menge Phenylisocyanat eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt, so entsteht nach dem Verdunsten des Benzols ein Körper, der bei 137/138° und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 140° schmilzt.

Durch Zusammenschmelzen dieser so synthetisch dargestellten β-Verbindung mit der aus dem Carbanilidokörper, durch Behandeln desselben mit Benzoylchlorid erhaltenen, wurde die Identität der beiden festgestellt. Der Schmelzpunkt des Gemisches änderte sich nicht. In ihrem Verhalten zeigten sich die beiden Körper auch als vollkommen gleich. Beide waren löslich in Kalilauge, und aus diesen beiden Lösungen wurden durch Kohlensäure Körper vom Sm.-P. 106° gefällt, die identisch waren mit β-Benzoyl-β-Benzyl-

[1]) Berichte XXVI, 2283.

hydroxylamin, da ein Gemisch dieser Körper mit letzterem ebenfalls bei 106° schmolz, und da sie in Alkohol gelöst mit Eisenchlorid die erwähnte blutrote Färbung gaben. Wurden die β-Verbindungen statt mit Kalilauge mit alkoholischem Natrium behandelt und dann mit Kohlensäure gefällt, so entstand bei beiden ebenfalls der bei 106° schmelzende Körper, wodurch sich also die β-Verbindung sehr wesentlich von der vorher geschilderten isomeren α-Verbindung, die bei gleicher Behandlung den Carbanilidokörper zurückbildete, unterscheidet.

Molekulargewichtsbestimmung und Stickstoffbestimmung wurden mit der aus dem Carbanilidokörper dargestellten β-Verbindung ausgeführt. Sie stimmten auf genannte Formel und bestätigten die Isomerie mit der α-Verbindung.

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig:

	Eisessig:	Substanz:	Temp.-Erniedrg.	Molek.-Gew.:
I.	15,0	0,183	0,135	352
II.	15,0	0,229	0,170	350
III.	15,0	0,3685	0,280	342,
			berechnet:	346.

Stickstoffbestimmung:

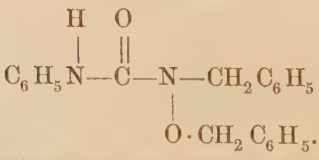
Substanz: 0,1745 gab: 12,8 cbcm. N = 8,15 % N.

Barom.: 732. Temp.: 18°.

Berechnet: 8,09 % N.

5. Benzylverbindungen.

a) α-Verbindung:



Diese Verbindung war von besonderer Wichtigkeit, weil durch den weiter unten geschilderten, synthetischen Aufbau

derselben, wie schon gesagt wurde, die Konstitution der Derivate des Carbanilidokörpers, und damit die des letzteren selbst, nachgewiesen werden konnte. Dargestellt wurde sie ganz analog der Methylverbindung: Eine Mischung von in Methylalkohol gelöstem Carbanilidokörper mit Natriummethylat und reinem Benzylchlorid in molekularer Menge schied bald starke Büschel von langen, nadelförmigen Krystallen aus. Nach eintägigem Stehen war die ganze Mischung mit solchen Krystallen durchsetzt. Diese wurden abgesaugt, die Mutterlauge eingedunstet und mit Wasser und Äther ausgelaugt. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit entwässertem Natriumsulfat geschüttelt und eingedunstet. Der Rückstand wurde mit den zuerst ausgeschiedenen Krystallen vereinigt und aus heissem Methylalkohol umkrystallisiert. Es schied sich der Körper dabei als schöne, weisse, flockige Masse aus, die bei 107° schmolz.

Dass als Konstitutionsformel für diese Benzylverbindung wirklich die vorgenannte angenommen werden musste, dafür brachte die im Folgenden beschriebene synthetische Darstellung vollen Beweis. Auch die Stickstoffbestimmung stimmte auf die betreffende Formel:

Stickstoffbestimmung:

Substanz: 0,1425 gab 11,2 cbcm. N = 8,7 % N.

Barom.: 735. Temp.: 18°.

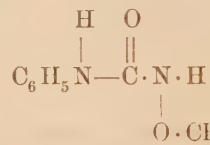
Berechnet: 8,43 % N.

Synthetische Darstellung der α-Verbindung.

Als Ausgangsbase wurde dabei α-Benzylhydroxylamin benutzt, deren Konstitution mit Sicherheit festgestellt ist. Aus dem salzsaurem Salze wurde die ölige Base durch Natriumcarbonat frei gemacht, dann in wasserfreiem Benzol

gelöst und mit molekularer Menge Phenylisocyanat versetzt. Es trat sofort eine Reaktion ein, indem sich dabei ein weisser voluminöser Körper ausschied. Dieser hatte, auf Thon getrocknet, seinen Schmelzpunkt wie die fertige α-Verbindung bei 107°; ein Gemisch mit dieser drückte aber den Sm.-P. um etwa 20° herunter.

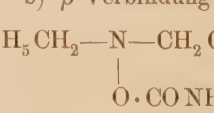
Die Formel dieses Zwischenproduktes würde sein



Um die zweite Benzylgruppe einzuführen, wurde der Körper mit molekularer Menge reinen Benzylchlorids in alkoholischer Lösung und gemischt mit Natriumalkoholat einen Tag bei Zimmertemperatur der Einwirkung dieser Reagentien überlassen. Auf die übliche Weise wurde dann daraus ein Körper gewonnen, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 107° lag, und der gemischt mit dem, wie angenommen in α-Stellung benzylierten Carbanilidokörper den Sm.-P. nicht änderte.

Hierdurch ist also die Identität dieser beiden Körper erwiesen, und es geht daraus hervor, dass bei der Benzylierung des Carbanilidokörpers die Benzylgruppe in die α-Stellung, an den Hydroxylsauerstoff, getreten ist und dass also die Phenylisocyanatgruppe an den Stickstoff gebunden sein muss. Somit ist dann die Konstitution des Carbanilidokörpers und seiner Derivate bewiesen.

b) β-Verbindung:



Als weiterer Beweis, dass die Phenylisocyanatgruppe nicht mit der Hydroxylgruppe verbunden war, wie man an-

zunehmen wohl berechtigt gewesen wäre, kann die folgende synthetische Darstellung der β-Benzylverbindung des Carbanilidokörpers gelten, von der gezeigt werden wird, dass sie nicht indentisch mit der α-Verbindung ist.

Ausgegangen wurde bei der Darstellung dieser Verbindung vom Dibenzylhydroxylamin:

$$C_6H_5CH_2—N(OH)—CH_2C_6H_5,$$

in welchem nur noch eine freie Wertigkeit und zwar in der Hydroxylgruppe vorhanden ist. Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat wird dieses sich also nur an jene Gruppe anlagern können.

Die Anlagerung wurde erreicht, indem man eine Lösung von Dibenzylhydroxylamin in wasserfreiem Benzol mit Phenylisocyanat einige Zeit auf dem Dampfbade am Rückflusskühler kochte. Eingedunstet hinterliess die Benzollösung eine der α-Verbindung sehr ähnlich aussehende, weisse Masse, deren Sm.-P. aber, nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 117° lag.

Wurde nun dieser Körper, der keine andere Zusammensetzung haben kann, als die eingangs angeführte Formel ausdrückt, mit der α-Benzylverbindung, die aus dem Carbanilidokörper dargestellt war, zusammengeschmolzen, so ging der Sm.-P. bis auf 95° zurück, ein Beweis für die Verschiedenheit dieser Körper.

Es geht also auch aus dieser β-Verbindung, in der die Phenylisocyanatgruppe nur an den Sauerstoff der Hydroxylgruppe gelagert sein kann, hervor, dass diese Gruppe in der α-Verbindung an den Stickstoff gebunden sein muss und dort von vornherein im Carbanilidokörper liegen muss, da die Benzylgruppe in diesen erst eingeführt ist.

Die Stickstoffbestimmung dieser β-Verbindung stimmt auf die Isomerie derselben mit der α-Verbindung:

Substanz: 0,1815 gab 14,2 cbcm. N = 8,68 % N.
Barom.: 741. Temp.: 21°.
Berechnet: 8,43 % N.

Derivate des β-Phenylhydroxylamins.

Schon von Bamberger war darauf hingewiesen, dass durch Reduktion von Nitrobenzol mittelst Zinkstaub und Wasser unter anderem auch ein Phenylhydroxylamin entsteht, und A. Wohl[1]) hat in einer längeren Arbeit die Bedingungen zu der Gewinnung dieses Körpers festgestellt.

Nach dessen Vorschrift stellte ich dieses β-Phenylhydroxylamin dar, um zu untersuchen, wie sich dieser Körper gegen Phenylisocyanat verhielt und ob auch davon die verschiedenen Derivate, wie wir sie vom β-Benzylhydroxylamin kennen lernten, herzustellen waren.

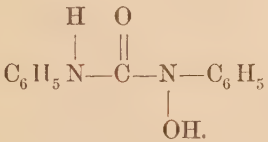
Dabei hat sich dann, wie aus den weiteren Ausführungen zu ersehen ist, eine völlige Analogie mit den Benzylverbindungen ergeben. In der Darstellung, wie in ihrem Verhalten zeigten die betreffenden Körper grosse Ähnlichkeit. Nur stellte sich heraus, dass die Gewinnung namentlich einiger Derivate grössere Schwierigkeiten machte, da leichter Zersetzung des Phenylhydroxylamins eintrat und dadurch die erhaltenen Produkte schwierig zu reinigen waren. Besonders trat diese Schwierigkeit bei den Benzoylverbindungen hervor, wie später weiter auseinander gesetzt werden wird. Die Phenylsulfonverbindung darzustellen, die aus dem Carbanilidokörper des β-Benzylhydroxylamins ganz glatt ge-

[1]) Berichte 1894. II. 1433.

bildet wurde, gelang überhaupt nicht. Auch dieses wird noch weiter erörtert werden.

Es sei noch erwähnt, dass das reine β-Phenylhydroxylamin nur kurze Zeit beständig ist und sich besonders schnell im Lichte, schon nach einigen Tagen unter gelb bis schwarzer Färbung zersetzt. Dargestellt wurde es also unter genauer Einhaltung der von Wohl festgelegten Bedingungen, durch Reduktion von Nitrobenzol mittelst Zinkstaub, in verdünnter alkoholischer Lösung. Nach dem Waschen mit Ligroin und Umkrystallisieren aus Benzol wurde das Präparat so in schön weissen, weichen, seidenglänzenden Nadeln vom Sm.-P. 81° erhalten.

Phenylisocyanatverbindung des β-Phenylhydroxylamins.



Reines β-Phenylhydroxylamin wurde in wasserfreiem Benzol gelöst und dieser Lösung molekulare Mengen Phenylisocyanat hinzugefügt. Dabei trat heftige Reaktion ein, die Mischung erwärmte sich sehr stark und wurde lebhaft grün gefärbt. Beim Eindunsten des Benzols war der gebildete Körper mit viel schmieriger und gefärbter Substanz verunreinigt und erst nach verschiedentlichem Umkrystallisieren rein zu erhalten. Dieser Übelstand wurde bei weiteren Versuchen dadurch vermieden, dass das Phenylisocyanat nur tropfenweise zu der Benzollösung hinzugefügt und die Mischung, falls Erwärmung eintrat, gut gekühlt wurde.

Auf diese Weise schied sich schon nach kurzer Zeit ein schön weisser Körper aus, der mit dem aus der Mutterlauge durch Eindunsten gewonnenen vereinigt, aus Äther-

Petroläther umkrystallisiert, feine Nadeln bildet. Auch aus heissem Methylalkohol umkrystallisiert, bildet der Körper Häufchen feiner leichter Nadeln, deren Sm.-P. auf 132° gestiegen war.

Aus seiner alkalischen Lösung wird der Körper durch Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt, wie durch Schmelzpunktsbestimmung festgestellt werden konnte.

In Eisessig ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung des so gewonnenen Carbanilidokörpers stimmte auf vorstehende Konstitutionsformel: ebenso die Stickstoffbestimmung.

Molekulargewichtsbestimmung:

	Eisessig:	Substanz:	Temp.-Erniedrg.:	Molek.-Gew.:
I.	23,2	0,0725	0,053	229,9
II.	23,2	0,203	0,141	227,8
III.	23,2	0,345	0,238	243,9,
			berechnet:	228.

Stickstoffbestimmung:

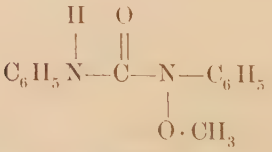
Substanz: 0,118 gab 13,2 cbcm. N = 12,47% N.

Barom.: 734. Temp.: 18°.

Berechnet: 12,25% N.

Verschiedene Derivate der Phenylisocyanatverbindung des β-Phenylhydroxylamins.

1. Methylverbindung.



Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde der Carbanilidokörper mit Natriummethylat und molekularer Menge Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre $1^1/_2$ Stunde im Dampfbade erhitzt, das eingedunstete

Gemisch dann mit Wasser und Äther ausgezogen. Der Äther hinterliess, nachdem er mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet war, nach dem Verdunsten eine schmierige Masse, aus welcher auch nach längeren und verschiedenen Versuchen eine feste Substanz nicht gewonnen werden konnte.

Durch weiteres Erproben zeigte es sich aber, dass die erwartete Reaktion obigen Gemisches schon in der Kälte vor sich geht. Schon nach vierundzwanzigstündigem Stehen bei Zimmertemperatur war sie eingetreten, denn schon dann konnte daraus mit Äther ein weisser, körnig krystallinischer Körper entzogen werden, der nach Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther bei 74° schmolz.

Das Gelingen dieses Versuches hatte mich veranlasst, denselben auch mit dem β-Benzylcarbanilidokörper anzustellen und zwar auch dabei, wie wir schon sahen, mit gleich gutem Erfolge.

Die in Eisessig ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung und die Stickstoffbestimmung ergaben folgende Werte:

Molekulargewichtsbestimmung:

	Eisessig:	Substanz:	Temp.-Erniedrg.:	Molek.-Gew.:
I.	21,1	0,089	0,072	228,5
II.	21,1	0,2145	0,182	218
III.	21,1	0,3585	0,300	221,
			berechnet:	242.

Stickstoffbestimmung:

Substanz: 0,114 gab 12,4 cbcm. N = 11,9% N.
Barom. 734. Temp. 21°.
Berechnet: 11,57% N.

2. Phenylsulfonverbindung.

Wie schon kurz erwähnt, gelang die Darstellung dieser Verbindung nicht. Eine alkalische, filtrierte Lösung des

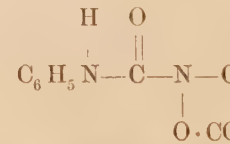
Carbanilidokörpers mit molekularer Menge Phenylsulfonchlorid geschüttelt, färbte sich sofort braun bis schwarz, und Äther entzog diesem Gemisch eine schmierige braune Masse, aus der ein fester Körper nicht zu gewinnen war. Es trat bei dieser Zersetzung ein Geruch nach Carbylamin auf.

Wurde vor dem Zusatz von Phenylsulfonchlorid zu der alkalischen Lösung Äther hinzugefügt und erst dann Phenylsulfonchlorid, um eventuell gebildeten Körper der alkalischen Mischung sofort zu entziehen, so trat trotzdem oben geschilderte Zersetzung ein, und es war auch auf diese Weise kein fester Körper zu erhalten.

3. Benzoylverbindungen.

Durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Phenylisocyanatverbindung des β-Phenylhydroxylamins entstanden ebenfalls, wie bei β-Benzylhydroxylamin, zwei isomere Verbindungen, je nach den Bedingungen, unter denen man die Einwirkung vor sich gehen liess.

a) Die α-Verbindung:



Eine filtrierte Lösung des Carbanilidokörpers in verdünnter Kalilauge wurde mit molekularer Menge Benzoylchlorid versetzt. Es schied sich sehr bald eine weisse, feste Masse aus, die aus ätherischer Lösung umkrystallisiert weisse, feste Krystalle, aus Methylalkohol aber einen weissen, voluminösen Körper bildete, der bei 100° schmolz.

Bei seiner Verseifung mit alkoholischem Natrium trat starker Geruch nach Benzoësäureäthylester auf, und es konnte aus der wässrigen Lösung des so erhaltenen Ge-

misches mittelst Kohlensäure der ursprüngliche Carbanilidokörper wieder gefällt werden. Der Sm.-P. des gefällten Körpers sowohl, als auch eines Gemisches desselben mit dem Carbanilidokörper waren die gleichen, bei 132°.

Also auch aus diesem Körper konnte durch Verseifen die Benzoylgruppe abgespalten werden, genau wie das bei der, in alkalischer Lösung benzoylierten Carbanilidoververbindung des β-Benzylhydroxylamins der Fall war. Wir dürfen also auch für diese Verbindung die jener analoge Konstitution annehmen, wie das in oben angeführter Formel ausgedrückt ist.

Molekulargewichtsbestimmung:

	Eisessig:	Substanz:	Temp.-Erniedrg.:	Molek.-Gew.:
I.	20	0,1435	0,08	349,7
II.	20	0,3115	0,177	337,5
III.	20	0,4555	0,251	353,8,
				berechnet: 332.

Stickstoffbestimmung:

Substanz: 0,103 gab 8,2 cbcm. N = 8,8% N.
Barom.: 735. Temp.: 19°.
Berechnet: 8,43% N.

Als interessant ist noch zu bemerken, dass dieselbe α-Verbindung entstand, wenn man den Carbanilidokörper in ätherischer Lösung mit Benzoësäureanhydrid einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess. Der Äther, der durch Schütteln mit kohlensaurem Natrium von der gebildeten Benzoësäure befreit war, hinterliess beim Eindunsten ein gelb gefärbtes Öl, aus dem mit Alkohol und Äther die α-Verbindung gewonnen werden konnte. Die Identität wurde durch den Schmelzpunkt festgestellt.

b) Die β-Verbindung.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO\text{—}N\text{—}C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad O\cdot CONHC_6H_5. \end{array}$$

Nach dreistündigem Kochen des Carbanilidokörpers in Benzollösung mit molekularer Menge Benzoylchlorids auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung konnte aus dieser Mischung ein neuer Körper gewonnen werden. Zunächst blieb nach dem Verdunsten des Benzols eine dunkelbraun gefärbte, schmierige Masse zurück, der dann mit einigen Tropfen Alkohol und Äther ein fester Körper, in allerdings nur sehr geringer Menge, entzogen werden konnte. Diesem haftete aber auch nach dem Trocknen auf Thon noch immer etwas Verunreinigung durch das braune Öl an, die erst durch längeres Kochen mit Tierkohle in methylalkoholischer Lösung und darauf folgendes mehrfaches Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther zu entfernen war.

Versetzt man eine Lösung des Körpers in Äther mit Petroläther bis zur Trübung und lässt dieses Gemisch langsam verdunsten, indem man das Krystallisierschälchen bis auf eine kleine Öffnung bedeckt, damit sich so die Lösungsmittel nur langsam verflüchtigen können, so scheidet sich der Körper in starken, schön ausgebildeten Krystallen aus. Auch diesen Krystallen haftete etwas brauner Farbstoff an den Aussenflächen an, der aber leicht entfernt wurde, wenn man die Krystalle auf Thon mit einigen Tropfen Äther abwusch.

Der so erhaltene und gereinigte Körper schmolz bei 127°. Alkoholisches Natrium verwandelt ihn in Monobenzoyl-β-Phenylhydroxylamin, was durch Zusammenschmelzen mit diesem konstatiert werden konnte.

Also auch bei der Bildung dieses Körpers ist anzunehmen, dass die Salzsäure umlagernd gewirkt hat. Die

Phenylisocyanatgruppe hat sich vom Stickstoff losgelöst und ist an die Hydroxylgruppe getreten, genau analog der β-Benzoylverbindung des Carbanilidokörpers vom β-Benzylhydroxylamin. Alkoholisches Natrium verursacht deshalb auch in dieser Verbindung die gänzliche Abtrennung der Phenylisocyanatgruppe, genau wie das bei jener der Fall ist.

Auch hier ist die Annahme dieser Umlagerung durch synthetische Darstellung der β-Verbindung aus Monobenzoylphenylhydroxylamin weiter bestätigt. Über diese synthetische Darstellung wird später bei der Besprechung der Benzoylverbindungen des β-Phenylhydroxylamins näher eingegangen werden.

Die Molekulargewichtsbestimmung und Stickstoffbestimmung der β-Verbindung stimmten auf genannte Formel und bestätigten zugleich die Isomerie derselben mit der α-Verbindung.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (Gefriermethode):

	Benzol:	Substanz:	Temp.-Erniedrg.:	Molek.-Gew.:
I.	15,0	0,034	0,032	347
II.	15,0	0,08	0,075	348,
			berechnet:	332.

Stickstoffbestimmung:

Substanz: 0,065 gab 4,9 cbcm. N = 8,48 % N.

Barom.: 741. Temp.: 18°.

Berechnet: 8,43 % N.

Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf β-Phenylhydroxylamin.

Mono- und Dibenzoylphenylhydroxylamin.

Ein Versuch, durch direktes Mischen von einem Molekül Phenylhydroxylamin mit zwei Molekülen Benzoësäureanhydrid einen Körper zu gewinnen, gelang nicht. Das

Gemisch verflüssigte sich, und es schien unter Schwarzfärbung eine völlige Zersetzung einzutreten, wenigstens konnte ein fester Körper nicht daraus erhalten werden.

Statt dessen wurde dann eine ätherische Lösung von β-Phenylhydroxylamin mit doppelt molekularer Menge Benzoësäureanhydrid versetzt. Nach sehr kurzem Schütteln schied sich aus dem Äther ein weisser, krystallinischer Körper aus, der abfiltriert mit Äther gewaschen und aus Äther-Petroläther umkrystallisiert bei 117° schmolz.

In wässrigem kohlensaurem Natrium löste sich ein Teil desselben auf; der Rückstand aber sowohl, als auch der in Lösung gegangene Teil, der aus dieser durch Salzsäure wieder ausgeschieden war, erwiesen sich als unverändert. Dass dieser Körper eine Monobenzoylverbindung sei nach der Formel:

$$C_6H_5CO—N(OH)—C_6H_5$$

bestätigte die Molekulargewichtsbestimmung und die Stickstoffbestimmung.

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig:

	Eisessig:	Substanz:	Temp.-Erniedrg.:	Molek.-Gew.:
I.	18,0	0,145	0,136	231
II.	18,0	0,2765	0,268	223
III.	18,0	0,350	0,354	214,
				berechnet: 213.

Stickstoffbestimmung:

Substanz: 0,117 gab 7,8 cbcm. N = 7,2%.

Barom.: 734. Temp. 23°.

Berechnet: 6,57% N.

In der ätherischen Lösung, aus der sich die Monobenzoylverbindung abgeschieden hatte, war noch ein zweiter Körper enthalten. Durch Schütteln mit kohlensaurem

Natrium wurde ihr zunächst die gebildete Benzoësäure entzogen, dann wurde sie nach dem Auswaschen mit Wasser eingedunstet. Es blieb ein Körper zurück, der sich sehr leicht blau färbte, wenn er nicht schnell durch Umkrystallisieren gereinigt wurde. War die Färbung eingetreten, so konnte sie nur durch Kochen mit Tierkohle entfernt werden. Auf diese Weise wurde dann ein schön weisser Körper erhalten vom Sm.-P. 118°, der nicht identisch war mit der Monobenzoylverbindung, da ihr Gemisch bei 95° schmolz.

Wie die Analyse ergab, war dieser Körper die Dibenzoylverbindung des β-Phenylhydroxylamins:

$$\begin{array}{c} C_6H_5CO—N—C_6H_5 \\ | \\ O \cdot COC_6H_5. \end{array}$$

Hieraus die Monobenzoylverbindung darzustellen, gelang weder durch Behandeln mit alkoholischem Natrium in der Kälte, noch durch Kochen mit wässriger Kalilauge. Der Körper ging dadurch in Lösung, konnte aber durch Ansäuren nicht wieder gefällt werden. Vermutlich werden durch diese Behandlung beide Benzoylgruppen abgespalten. Phenylisocyanat wirkt auch nicht auf den Körper ein.

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig:

	Eisessig:	Substanz:	Temp.-Erniedrg.:	Molek.-Gew.:
I.	20	0,1365	0,089	299
II.	20	0,2855	0,187	302
III.	20	0,4205	0,270	303,
			berechnet:	317.

Stickstoffbestimmung:

Substanz: 0,1765 gab 7,6 cbcm. N = 4,68 % N.

Barom. 735. Temp. 23°.

Berechnet: 4,41 % N.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Monobenzoylphenylhydroxylamin.

Wird eine wasserfreie Lösung des Monobenzoylphenylhydroxylamins in Benzol mit molekularer Menge Phenylisocyanat $1^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, so färbt sich dieselbe stark rotbraun und hinterlässt nach Verdunsten des Benzols eine schmierige braune Masse. Genau wie aus der braunen Masse, die durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Carbanilidokörper in Benzollösung entstand, wurde auch aus dieser ein krystallinischer Körper erhalten, aber nur sehr schwierig und nur in sehr geringer Ausbeute.

Durch langsames Auskrystallisieren wurde auch dieser Körper in schön ausgebildeten Krystallen, die teilweise eine Grösse von $^1/_2$:$^1/_4$ cm. erreichten, erhalten; sein Sm.-P. war 127°.

Ein Vergleich mit dem in alkalischer Lösung benzoylierten Carbanilidokörper zeigte, dass er mit dem nicht identisch war, denn ein Gemisch beider schmolz bei 95°.

Wohl aber konnte konstatiert werden, dass er derselbe Körper war, wie derjenige, der durch Benzoylierung des Carbanilidokörpers in Benzollösung gewonnen war, denn gemischt mit diesem ändert sich der Sm.-P. nicht, und es wird auch aus ihm durch Behandeln mit alkoholischem Natrium die Phenylisocyanatgruppe abgespalten unter Rückbildung des Monobenzoylphenylhydroxylamins, genau wie das bei jenem der Fall war.

Also auch hier muss angenommen werden, dass die Phenylisocyanatgruppe an den Hydroxylsauerstoff gebunden ist und die Benzoylgruppe an den Stickstoff, wie das beim Benzoylieren des Carbanilidokörpers in Benzol durch Umlagerung hervorgerufen war.

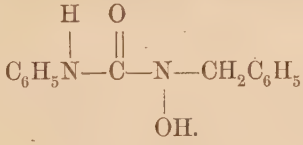
Zusammenfassung:

Vorliegende Arbeit beweist sicher, dass das Phenylisocyanat in seiner Verbindung sowohl mit β-Benzylhydroxylamin, als auch mit β-Phenylhydroxylamin an den Stickstoff der letzteren getreten ist und nicht, wie man annehmen sollte, an die Hydroxylgruppe.

Ferner geht daraus die völlige Analogie des β-Benzylmit dem β-Phenyl-hydroxylamin hervor.

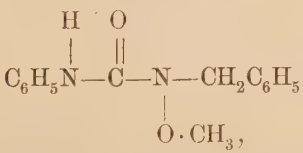
Die Resultate der Arbeit sind kurz zusammengestellt die folgenden:

I. β-Benzylhydroxylamin giebt mit Phenylisocyanat ein Carbanilidoprodukt von folgender Zusammensetzung:



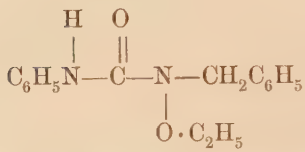
Die von diesem Körper dargestellten Derivate sind:

1. Methylverbindung:



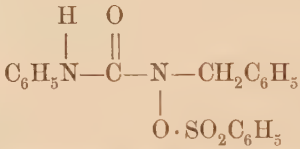
die erhalten wurde durch Einwirkung von Methyljodid auf die Carbanilidoverbindung bei Gegenwart von Natriummethylat.

2. Äthylverbindung.



auf gleiche Weise wie die Methylverbindung gewonnen.

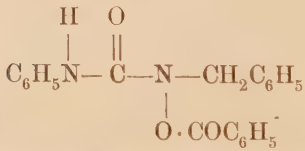
3. Phenylsulfonverbindung.



erhalten durch Behandeln der Phenylisocyanatverbindung mit Phenylsulfonchlorid in alkalischer Lösung.

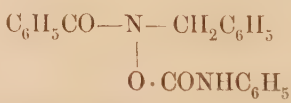
4. Benzoylverbindungen.

a) Die α-Verbindung:



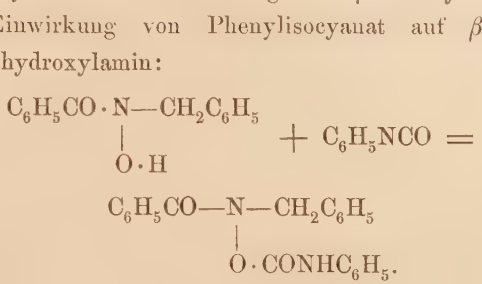
auf die Weise entstanden, dass Benzoylchlorid in alkalischer Lösung auf den Carbanilidokörper einwirkte.

b) Die β-Verbindung:

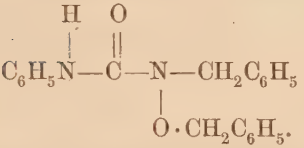


erhalten durch Erwärmen einer Lösung des Carbanilidokörpers in Benzol mit Benzoylchlorid.

c) synthetische Darstellung der β-Benzoylverbindung durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf β-Benzoyl-β-Benzylhydroxylamin:



5. Benzylverbindung.



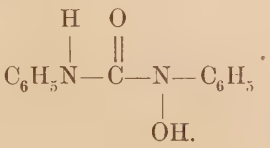
a) Dargestellt ganz analog der Methylverbindung durch Behandeln des Carbanilidokörpers mit Benzylchlorid bei Gegenwart von Natriumalkoholat.

b) Dieselbe Verbindung synthetisch dargestellt aus α-Benzylhydroxylamin, durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf diese Base und Behandeln des entstandenen Körpers mit Benzylchlorid.

6. Isomere Benzylverbindung.

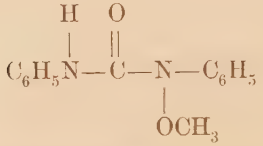
entstanden aus Dibenzylhydroxylamin und Phenylisocyanat.

II. β-Phenylhydroxylamin mit Phenylisocyanat behandelt, ergab folgenden Carbanilidokörper:



Dargestellte Derivate davon sind:

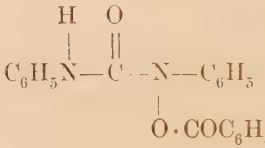
1. Methylverbindung.



aus Carbanilidokörper mit Methyljodid und Natriummethylat.

2. Benzoylverbindungen.

a) Die α-Verbindung:

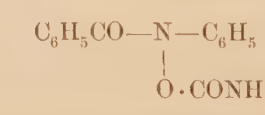


wird erhalten.

1) Durch Behandeln des Carbanilidokörpers mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung.

2) Durch Behandeln desselben mit Benzoësäureanhydrid in ätherischer Lösung.

b) Die β-Verbindung:



Dieselbe entsteht, wenn der Carbanilidokörper in Benzollösung einige Zeit mit Benzoylchlorid erhitzt wird.

c) Synthetische Darstellung der β-Verbindung:

Dabei hat sich ergeben, dass durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf β-Phenylhydroxylamin entsteht:

Eine Dibenzoylverbindung.

$$C_6H_5CO—N(—C_6H_5)—O\cdot COC_6H_5.$$

2. Eine Monobenzoylverbindung.

$$C_6H_5CO—N(—C_6H_5)—OH.$$

Diese Monobenzoylverbindung giebt mit Phenylisocyanat behandelt dieselbe β-Verbindung, die unter b) angeführt ist.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. E. Beckmann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die gütige Anregung zu der Arbeit und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Friedrich Schönermark, geboren zu Braunschweig am 27. Januar 1867 als Sohn des Ökonomierats W. Schönermark daselbst.

Nachdem ich nach elfjährigem Schulbesuch die Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Militärdienst erlangt hatte, trat ich als Lehrling in die Hofapotheke zu Braunschweig ein, absolvierte nach dreijähriger Lehrzeit das Gehilfenexamen und konditionierte dann weitere drei Jahre in verschiedenen Apotheken Deutschlands. Meine Fachstudien betrieb ich an der Hochschule zu Braunschweig unter Leitung der Herren Professoren Otto, Bekurtis, Weber und Blasius und bestand im vierten Semester das pharmazeutische Staatsexamen. Nachdem ich dann ein weiteres Semester im Laboratorium des Herrn Professor Bekurtis gearbeitet, setzte ich meine chemischen Studien in Erlangen im Laboratorium des Herrn Professor Beckmann fort, unter dessen gütiger Anregung und Leitung vorstehende Arbeit entstand. Ebendaselbst promovierte ich am 10. Juli 1895.